PCT/JP03/15507

# JAPAN PATENT OFFICE

09. 1. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

5日 2002年12月

**RECEIVED** 05 MAR 2004

1.61

番 号 願 Application Number:

特願2002-353989

**WIPO** 

[ST. 10/C]:

[JP2002-353989]

人 Applicant(s):

積水化学工業株式会社

特許庁長官 Commissioner,

Japan Patent Office

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月19日



ページ: 1/

【曹類名】

特許願

【整理番号】

02P01672

【提出日】

平成14年12月 5日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

GO2F 1/1339

G02F 1/133

【発明者】

【住所又は居所】

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社

内

【氏名】

高橋 徹

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社

内

【氏名】

一谷 基邦

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社

内

【氏名】

吉谷 博司

【特許出願人】

【識別番号】

000002174

【氏名又は名称】

積水化学工業株式会社

【代表者】

大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

005083

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

特願2002-353989

ページ: 2/E

#### 【書類名】

明細書

【発明の名称】 液晶表示装置用スペーサ、液晶表示装置用スペーサの製造方法 、液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面処理された液晶表示装置用スペーサであって、該スペーサに対する水の接触角A及びBが、 $A-B \ge 10^\circ$  の関係にあることを特徴とする液晶表示装置用スペーサ。

(A:上記スペーサを、その表面処理層のガラス転移温度以上の温度でアニール処理した後、室温にて測定した接触角、B:上記スペーサをアニール処理せず、室温にて測定した接触角)

【請求項2】 接触角A≥140°、且つ、接触角B≤137°であることを特徴とする請求項1記載の液晶表示装置用スペーサ。

【請求項3】 基材粒子に表面処理層が形成されたスペーサを、SP値が1 0以上の溶媒に浸漬後、乾燥することを特徴とする請求項1又は2記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法。

【請求項4】 請求項1又は2記載の液晶表示装置用スペーサが用いられて成ることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項5】 請求項1又は2記載の液晶表示装置用スペーサを散布後、請求項1記載のアニール処理する工程を含むことを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、スペーサ周囲の光り抜け等が改善された液晶表示装置用スペーサ、 スペーサの製造方法、液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法に関する。

[0002]

#### 【従来の技術】

従来、液晶表示装置用スペーサとしては、一般に、有機又は無機材料からなる 微粒子が用いられてきた。しかしながら、このようなスペーサを使用して作製さ れた液晶表示装置は、セル作製直後の初期状態及び高電圧の印加時にスペーサ周 囲で液晶の異常配向が発生する等の問題があった。この異常配向の原因は、液晶 分子がスペーサ周囲に配向するためであり、更に、この異常配向の大小は、液晶 分子の配向の程度に依存するものと考えられている。

#### [0003]

液晶分子がスペーサ周囲に異常配向すると、スペーサ周囲に光り抜けが発生し、このため、パネルのコントラストが低下するという問題等が発生していた。このため、スペーサは、直鎖状アルキル基を含有する化合物等により表面処理が行われていた(例えば、特許文献1参照。)。

### [0004]

しかしながら、従来の表面処理が施されたスペーサでは、疎水性が強く、湿式 散布性が悪かったり、帯電性の問題から乾式散布性が悪く、通常スペーサの良好 な散布が出来ないという問題があった。

## [0005]

## 【特許文献1】

特開平09-222608号公報

#### [0006]

#### 【発明が解決しようとする課題】

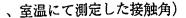
本発明は、上記現状に鑑み、液晶表示装置の光遮断時におけるスペーサ周囲の 光り抜けを改善し、しかも散布性が良好な液晶表示装置用スペーサ及びスペーサ の製造方法を提供することを目的とし、さらに、スペーサ周囲の光り抜けを改善 する液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

#### [0007]

#### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために請求項1記載の発明は、表面処理された液晶表示装置用スペーサであって、該スペーサに対する水の接触角A及びBが、A-B≥10°の関係にある液晶表示装置用スペーサを提供する。

(A:上記スペーサを、その表面処理層のガラス転移温度以上の温度でアニール処理した後、室温にて測定した接触角、B:上記スペーサをアニール処理せず



## [0008]

また、請求項2記載の発明は、さらに、接触角A≥140°、且つ、接触角B ≤137°である請求項1記載の液晶表示装置用スペーサを提供する。

#### [0009]

また、請求項3記載の発明は、さらに、基材粒子に表面処理層が形成されたスペーサを、SP値が10以上の溶媒に浸漬後、乾燥する請求項1又は2記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法を提供する。

#### [0010]

また、請求項4記載の発明は、請求項1又は2記載の液晶表示装置用スペーサ が用いられて成る液晶表示装置を提供する。

#### [0011]

また、請求項5記載の発明は、請求項1又は2記載の液晶表示装置用スペーサ を散布後、請求項1記載のアニール処理する工程を含む液晶表示装置の製造方法 を提供する。

#### [0012]

以下、本発明の詳細を説明する。

本発明におけるスペーサに対する水の接触角とは、スペーサ塗布面に対する水の接触角を表し、水滴に対してスペーサは平面を形成しており、以下の方法を用いて測定される接触角を意味する。

#### [接触角の測定方法]

平滑な試料台として例えばシリコンウエハに、スペーサを接着させるために例えば溶剤で希釈した接着剤を塗布、乾燥し、接着層厚みを約0.1 μmにする。この試料台にスペーサをまき、ヘラ等で押さえながら引き延ばし、スペーサをシリコンウエハ面と接着させる。次いで、例えばエアースプレー等で余分なスペーサを除去し、スペーサが単層で密に並んでいることを顕微鏡等で確認し、測定試料とする。

## [0013]

接触角測定は市販の接触角測定装置を用いて行い、水滴直径が約1.5 mmに

なるように水を測定試料上に落とし、モニター等で確認しながら接触角を測定する。また、接触角測定は約25℃の室温下で行う。なお、接触角を図1に模式的に示す。

#### [0014]

また、水の接触角測定には、測定までに表面処理層のガラス転移温度以上の温度でアニールしたスペーサと、室温のままの温度で保管されたスペーサを用いる。表面処理層のガラス転移温度以上の温度でアニール後のスペーサとは、表面処理層のガラス転移温度以上の温度下で1時間以上保持された後、室温まで冷却されたスペーサをいう。また、ここでいう室温とは約25℃のことをいう。

## [0015]

本発明の液晶表示装置用スペーサは、スペーサに対する水の接触角A及びBが、A-B≥10°の関係にあることが必要である。A-B<10°であると、スペーサ周囲の光り抜け防止とスペーサの散布性向上を両立させることができない。さらに、本発明のスペーサは、接触角A≥140°、且つ、接触角B≤137°であることが好ましい。接触角A<140°であるときは、液晶表示装置の光遮断時におけるスペーサ周囲の光り抜けがある。また、接触角B>137°であるときは、スペーサの散布性が悪くなる。

#### [0016]

本発明におけるSP値とは、溶解度パラメータのことであり、本発明では基材 粒子に表面処理層が形成されたスペーサを、SP値が10以上の溶媒に浸漬後、 乾燥することが好ましい。SP値が10以上の溶媒としては、特に限定されるも のではないが、例えば、ジオキサン、tープタノール、2ープロパノール、アセ トニトリル、エタノール、メタノール、水等が挙げられる。これらの溶媒は、単 独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### [0017]

SP値が10未満の溶媒に浸漬後、乾燥すると、表面処理層のアルキル基が最外層に多く存在する状態となり、スペーサの散布性が悪くなる。

## [0018]

本発明の液晶表示装置用スペーサの表面処理層としては、スペーサの表面にア

ルキル基が結合されていることが好ましい。さらに好ましくは、アルキル基は炭素数が10以上のアルキル基と炭素数が4以下のアルキル基よりなるものである

## [0019]

炭素数が10以上のアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例 えば、nーデシル基、nーラウリル基、nーセシル基、nーステアリル基等が挙 げられる。これらのアルキル基は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併 用されても良い。

## [0020]

炭素数が4以下のアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、tーブチル基等が挙げられる。これらのアルキル基は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

## [0021]

また、炭素数が10以上のアルキル基と炭素数が4以下のアルキル基の組み合わせとしては、特に限定されるものではなく、例えば、n-ラウリル基、メチル基、及びイソブチル基といった3種類の組み合わせでも良い。

#### [0022]

本発明の液晶表示装置用スペーサの基材粒子としては特に限定されず、無機材料であっても、有機材料であってもよい。上記無機材料としては特に限定されず、例えば、珪酸ガラス、ホウ珪酸ガラス、鉛ガラス、曹達石灰ガラス、アルミナ、アルミナシリケート等が挙げられる。

## [0023]

しかし、基材粒子の材料として無機材料を使用する場合、液晶と熱膨張率が大きく異なるため、温度変化に追従しきれず低温発泡等の不良を生じることがある。このため、液晶と熱膨張率が大きく変わらない有機材料を用いることが好ましい。

#### [0024]

上記有機材料としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹

脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。しかしながら、その機械的強度を考えれば、エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得られる基材粒子であって、そのエチレン性不飽和基を有する重合性単量体は、少なくとも20重量%が、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体であることが好ましい。

## [0025]

上記2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ボリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類;トリアリル(イソ)シアヌレート、トリアリルトリメリテート等;ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド等が挙げられる。なお、本明細書において(メタ)アクリレートなる表現は、アクリレート又はメタクリレートの意味を示すものとして用いることとする。

## [0026]

上記基材粒子は、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体のみからなるものであってもよく、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体とその他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体とを共重合して得られるものであってもよい。上記その他の重合性単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、αーメチルスチレン等のスチレン系単量体、メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類等が挙げられる。上記2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体及びその他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体及びその他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

## [0027]

上記基材粒子は無色透明であってもよく、必要に応じて、公知の方法により着

色されていてもよい。

着色に用いられる色素、顔料等は、市販されている通常の色素や、有機顔料、 無機顔料を用いることができる。上記有機顔料としては、例えば、アニリンブラック、フタロシアニン系色素、アントラキノン系色素、ジアゾ系色素等が挙げられ、無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、表面修飾被覆体、金属塩類等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい

#### [0028]

上記基材粒子の表面にアルキル基を導入する方法としては、例えば、還元性基を有する基材粒子表面にアルキル基を有する重合性単量体を含浸した後、セリウム塩、過硫酸塩等の酸化剤を反応させることにより上記基材粒子の表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点としてスペーサ表面にグラフト重合層を形成する方法等が挙げられる。

## [0029]

上記アルキル基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、上述のアルキル基からなるアクリレート又はメタクリレート等が挙げられる。

#### [0030]

本発明における表面処理層のガラス転移温度は以下の計算式(1)により算出 することができる。

$$1/T=Xa/Ta+Xb/Tb+Xc/Tc+\cdot\cdot\cdot$$
 式(1)

式中、Tは表面処理層のガラス転移温度(絶対温度K)であり、Xaは表面処理層を形成するa成分重合性単量体の割合(重量比)であり、Taはa成分のみからなるポリマーのガラス転移温度(絶対温度K)である。以下、b成分、c成分等についても同様であり、表面処理層を形成する重合性単量体の全種類を計算に用いる。

#### [0031]

本発明のスペーサは、基材粒子に表面処理層を形成の後、不要な重合性単量体 や重合体等を洗浄し、その後、溶媒に浸漬後、乾燥する。溶媒は、SP値が10 以上であることが好ましい。また、乾燥を行う際には、必要に応じて、送風、加 熱、真空減圧等の補助的な方法を併用することにより溶媒の乾燥を促進しても良いが、加熱の際には、表面処理層のガラス転移温度以上の温度にならないことが 必要である。

## [0032]

本発明の液晶表示装置用スペーサの粒径は、1~10  $\mu$  mであることが好ましい。

本発明の液晶表示装置用スペーサのCV値(標準偏差の平均値に対する百分率 ) は10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下である。

## [0033]

本発明の液晶表示装置用スペーサは、このスペーサを介して平行に対をなして配置されている少なくとも一つが透明な2枚の基板と、その基板上に形成された電極とを有し、誘電率異方性が正の液晶と水平配向性の配向膜を用いることで、電圧無印加時はパネル面に液晶が水平方向に配向し、電圧印加時に液晶を垂直方向に傾けて駆動させるTNモード方式や誘電率異方性が負の液晶と垂直配向性の配向膜を用いることで、電圧無印加時はパネル面に液晶が垂直方向に配向し、電圧印加時に液晶を水平方向に傾けて駆動させるVAモード方式等の液晶表示装置に用いられる。このような液晶表示装置もまた、本発明の1つである。

#### [0034]

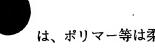
また、本発明の液晶表示装置の製造工程は、スペーサを散布した後、スペーサ表面処理層のガラス転移温度以上の温度でアニール処理する工程を含むことが必要である。このアニール処理もまた、上述のスペーサのアニール処理と同じく、表面処理層のガラス転移温度以上の温度下で1時間以上保持された後、室温まで冷却される。このような液晶表示装置の製造方法もまた、本発明の1つである。

## [0035]

(作用)

水との接触角の大きさは、スペーサの表面に疎水性が強い長鎖のアルキル基が 存在している割合が大きければ大きくなり、割合が小さければ小さくなる。

一方、スペーサの散布性、特に乾式散布性を良くするには、通常は、表面処理 層のガラス転移温度は室温より高く設定される。これは、ガラス転移温度以上で



は、ポリマー等は柔らかくなりスペーサ同士が凝集して、散布性が困難になる傾向があるためである。

## [0036]

表面処理層を有するスペーサは、一般的に表面処理後に、洗浄・乾燥工程を経て製品化される。本発明では、洗浄の後、疎水性が弱い(SP値が高い)溶剤に浸漬されることにより、疎水性の高い長鎖アルキル基は表面よりも内部に向いた状態になる。この状態で乾燥されると、表面処理層に長鎖アルキル基は存在しているが、最外層には少ない状態となっていると考えられる。従って、最外層には長鎖アルキル基が少ないため、散布性は良好となる。スペーサは、散布する前には最外層に長鎖アルキル基が少ないため、接触角が小さいことが、散布性を良くするために好ましい。

## [0037]

しかしながら、ガラス転移温度以上にスペーサを加熱(アニール)すると、アルキル基が動くことが可能になり、空気は疎水性が強いために、長鎖アルキル基は内部に向いて存在しているよりも、外に向いて存在している方がエネルギー的に安定なため、表面処理層の最外層に長鎖アルキル基が存在する割合が多くなる。従って、加熱することによって、接触角が大きくなることは、内部に向いていた長鎖アルキル基が最外層に向いた状態になり、疎水性の強い長鎖アルキル基の割合が多くなることを示している。

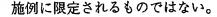
#### [0038]

液晶表示装置の製造工程において、スペーサを散布した後、スペーサ表面処理層のガラス転移温度以上の温度でアニール処理する工程を含むと、この工程で、液晶は疎水性の強い材料であるため、上記と同じような現象が発生すると考えられる。従って、ガラス転移温度以上の温度でアニール処理した後、接触角が大きくなるスペーサは、実際の液晶表示装置の中で長鎖アルキル基が最外層に存在するために、その割合が多くなり、光抜け防止が良好になると考えられる。

#### [0039]

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳しく説明する。なお、本発明は以下の実



[0040]

(実施例1)

[基材粒子の作製]

けん化度 8 7. 9% P V A (日本合成化学工業社製 G H − 2 0) の 3 % 水溶液 8 0 0 重量部に、D V B 1 0 0 重量部、B P O 2 重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して、粒度調整を行い、その後、窒素気流下にて 9 0 ℃で 1 5 時間反応を行った。洗浄、分級操作後、平均粒子径:4 μ m、C V 値:3 % の基材粒子を得た。

[0041]

[液晶表示装置用スペーサの作製]

セパラブルフラスコに、上記基材粒子50重量部、DMF(ジメチルホルムアミド)150重量部、MMA(メチルメタクリレート)10重量部、IBM(イソブチルメタクリレート)70重量部、LMA(ラウリルメタクリレート)20重量部を投入し、ソニケータにより充分に分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入して、系の温度を50℃にした後、1Nの硝酸水溶液100gに2.15gの硝酸セリウムアンモニウムを溶解させた液を添加し、5時間反応させた。反応終了後、洗浄を行った後、メタノール(SP値=14.5)で溶剤置換した後、乾燥作業を行い評価用スペーサとした。また、表面処理層のガラス転移温度は、上記の計算式(1)で求め、絶対温度から摂氏温度に換算すると45℃であった。

[0042]

[アニール処理の実施]

上記により得られたスペーサは、その一部を50  $\mathbb{C}$  の恒温槽で1 時間保持し、その後室温(約25  $\mathbb{C}$ )まで冷却した。また、残りのスペーサは室温のまま保管した。

[0043]

「接触角の測定〕

シリコンウエハを約10mm角にカットし、ヘキサンをしみこませた布で表面

	•					
•						
		*				
						Ċ
		•			J	
		•				
				¥:		
						40
					•	
			200		•	
	•					
					•	
						× (
			• •			

をふく。このシリコンウエハに合成接着剤の約0.1%クロロホルム溶液を塗布し、乾燥して接着層厚みを約0.1 μmとした。次いで、ステンレス製ヘラを使用して、スペーサ約6mgを全面にまき、押さえながら引き延ばし、スペーサをシリコンウエハ面と接着させる。次いで、エアースプレー(日本エスエスティ社製強力スーパープロアー)を用い、約10cm離し、1~2秒噴射して余分なスペーサを除去した。また、測定試料は、スペーサが単層で密に並んでいることを顕微鏡で確認した。

接触角測定はCONTACT ANGLE MEASURING SYSTE M G2 (KRUSS社製)を使用し、水滴直径が約1.5mmになるように水 (イオン交換水)を測定試料上に落とし、モニターで確認しながら接触角を測定した。なお、接触角測定は約25℃の室温下で行なった。

50℃アニール処理した後のスペーサを用いて形成した塗布面に対する接触角は149°であった。

また、アニール処理しないスペーサを用いて形成した塗布面に対する接触角は 136°であった。

### [0044]

## [液晶表示装置用スペーサの評価]

得られたアニール処理しない評価用スペーサを用いて、VAモードの液晶表示 装置を作製した。なお、配向膜は、ポリビニルアルコールの3%水溶液に、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリドを1%添加したものを使用し、ラビング方向は上下基板間で反対方向とし、偏向板の偏向透過軸はラビング方向に対して45°で直交ニコルとした。また、液晶はメルク社製MLC-6609を用いた。

日清エンジニアリング社製スペーサ散布装置で乾式散布を行ったが、散布数は 良好で、凝集粒子は見られなかった。

スペーサを散布した後、液晶を注入して、80℃、1時間加熱し、アニール処理を行って液晶表示装置を作製した。得られた液晶表示装置はスペーサ周囲の光り抜けがほとんど認められなかった。

## [0045]

## (比較例1)

実施例1において、溶剤置換をシクロヘキサン(SP値=8.2)で行った以外は、実施例1と同様に、基材粒子の作製、液晶表示装置用スペーサの作製、アニール処理の実施、接触角の測定を行った。

50℃アニール処理した後のスペーサを用いて形成した塗布面に対する接触角は139°であった。

また、アニール処理しないスペーサを用いて形成した塗布面に対する接触角は 141°であった。

さらに、実施例1と同様に、液晶表示装置用スペーサの評価を行った。

日清エンジニアリング社製スペーサ散布装置で乾式散布を行ったが、散布数が 少なく、凝集粒子が見られた。

また、実施例1と同様に、スペーサを散布した後、液晶を注入して、80℃、 1時間加熱し、アニール処理を行って液晶表示装置を作製したが、得られた液晶 表示装置はスペーサ周囲から多くの光り抜けが認められた。

## [0046]

## 【発明の効果】

本発明は、上述の構成よりなるので、液晶表示装置の光遮断時におけるスペーサ周囲の光り抜けを改善し、しかも散布性が良好な液晶表示装置用スペーサ及びスペーサの製造方法を得ることが可能となり、スペーサ周囲の光り抜けを改善した液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法を得ることが可能となった。

# 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

スペーサに対する水の接触角を説明するための模式図。

# 【書類名】要約曹

## 【要約】

【課題】散布性が良好で、スペーサ周囲の光り抜けを防止できる液晶表示装置用 スペーサ及び該スペーサの製造方法を提供し、また、光り抜けを防止できる液晶 表示装置及び液晶表示装置の製造方法を提供する。

【解決手段】表面処理されたスペーサであって、該スペーサに対する水の接触角 A及びBが、 $A-B \ge 10^\circ$  の関係にあるスペーサで、さらに、接触角 $A \ge 14$   $0^\circ$  、且つ、接触角 $B \le 137^\circ$  であるスペーサ(A: スペーサを表面処理層の ガラス転移温度以上の温度でアニール処理後、測定した接触角、B: スペーサを アニール処理せず、測定した接触角)、及び基材粒子に表面処理層が形成された スペーサを、SP値が10以上の溶媒に浸漬後、乾燥する上記スペーサの製造方 法並びに、上記スペーサが用いられて成る液晶表示装置、及び上記スペーサを散 布後、上記アニール処理する工程を含む液晶表示装置の製造方法。

【選択図】なし

ページ: 1/E

特願2002-353989

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所 氏 名 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

積水化学工業株式会社